

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025582

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C25B 13/08
H01B 1/06

(21)Application number : 2000-204526

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

(22)Date of filing : 06.07.2000

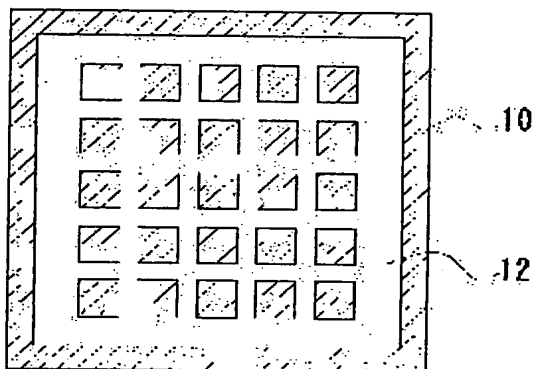
(72)Inventor : TANAKA HIROMITSU
HASEGAWA NAOKI
NAKANO MITSURU
USUKI ARIMITSU
KAWAKADO MASAYA
MORIMOTO TOMO
KAWAHARA KAZUO

(54) PATTERNED ELECTROLYTE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a patterned electrolyte film which has high efficiency in power generation and excellent durability, even when the environment to use the electrolyte film differs from part to part.

SOLUTION: The patterned electrolyte film has different physical and chemical characteristics of a specific part from a part adjoining to the specific part of the electrolyte film. Such a patterned electrolyte film can be manufactured by putting a mask 12 formed in a predetermined pattern on the electrolyte film 10, by applying a cross-linking agent, a function-adding agent, or the like only on a part not covered with the mask 12, and by carrying out a chemical reaction of the electrolyte film with the cross-linking agent, the function adding agent, or the like applied selectively.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25582

(P2002-25582A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 G 3 0 1
C 2 5 B 13/08	3 0 1	C 2 5 B 13/08	3 0 1 5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-204526(P2000-204526)

(22) 出願日 平成12年7月6日(2000.7.6)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 田中 洋充

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

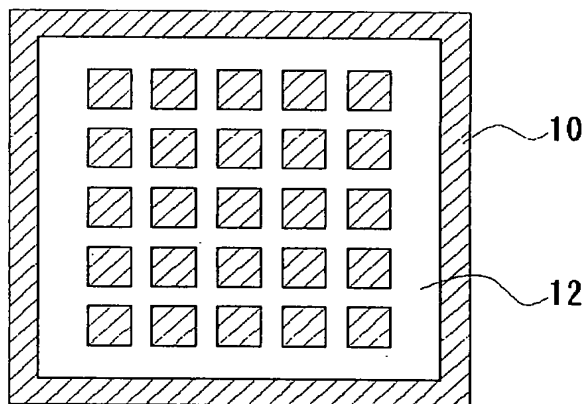
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン化電解質膜

(57) 【要約】

【課題】 電解質膜の使用環境がその部位によって異なる場合であっても、発電効率が高く、しかも耐久性に優れたパターン化電解質膜を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るパターン化電解質膜は、電解質膜の特定の部位と、その特定の部位に隣接する部位の物理化学的性質が異なっていることを特徴とする。このようなパターン化電解質膜は、電解質膜10の上に所定のパターンを形成したマスク12を載せ、マスク12で覆われていない部分にのみ、架橋剤、機能付与剤等を選択的に塗布し、電解質膜と選択的に塗布された架橋剤、機能付与剤等を化学反応させることにより製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜の特定の部位と、該特定の部位に隣接する部位の物理化学的性質が異なっていることを特徴とするパターン化電解質膜。

【請求項2】 前記物理化学的性質は、導電率、含水率、弾性率、引張強さ、クリープ強度、水拡散係数、ガス拡散係数、電気浸透係数、電解質基の濃度、電解質基の解離度、電気抵抗、機能付与官能基の濃度、機能付与官能基の種類、架橋密度、結晶性、及びモルホロジーの内の少なくとも1つである請求項1に記載のパターン化電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン化電解質膜に関し、さらに詳しくは、固体高分子型燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、センサ、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜として好適なパターン化電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は、中央に固体高分子電解質からなる薄い膜があり、その両側を白金の微粒子を担持したカーボンと電解質からなる触媒層及び炭素繊維の布等からなる拡散層で構成される電極で挟み、さらにその両側を炭素製のセパレータで囲んだ構造を取る。これらが1つの燃料電池を形成し、それを多数重ね合わせたものが燃料電池スタックとなる。

【0003】水素を含む燃料ガスは、一方の電極（アノード）側に位置するセパレータに設けられたガス通路に供給され、酸素を含む酸化剤ガスは、他方の電極（カソード）側に位置するセパレータに設けられたガス通路にそれぞれ供給される。すると、アノードに供給された燃料ガスに含まれる水素ガスは、白金の触媒作用により水素イオンとなり、固体高分子電解質膜を通過して、カソード側に移動する。

【0004】この時、アノードにおいて水素ガスが電子を放出するので、カソードとの間で電位差を生じる。電位差は、電流密度によっても異なるが、1セル当たりおよそ0.7Vである。固体高分子電解質膜を利用する燃料電池は、作動温度が低く、効率がよく、しかも、軽量・コンパクトであることが特徴である。そのため、固体高分子型燃料電池は、自動車の動力源、可搬型のコンパクト電源等の用途が期待されている。

【0005】固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜には、優れたプロトン電導性と化学的安定性を有することから、主に、パーフルオロスルホン酸型の電解質膜が用いられる。具体的には、ナフイオン（登録商標、デュボン社製）膜、アシブレックス（登録商標、旭化成工業（株）製）膜、ダウケミカル社製のパーフルオロスルホン酸膜、ゴアテックス社製のパーフルオロスルホン酸系の複合膜等が知られている。これらの電解質膜は、物

理的、化学的性質がほぼ均質な膜として製造され、均質な状態のまま使用されるのが一般的である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、固体高分子型燃料電池の電解質膜は、凹凸状のガス通路が設けられたセパレータにより挟まれ、加圧状態で使用される。従って、電解質膜は、膜面内の位置により異なる圧縮応力に曝されることになる。また、電解質膜は、使用時に高温-低温の熱サイクルや、高温-乾燥の湿度サイクルに曝され、膨潤収縮を繰り返す。そのため、このような状態で長時間使用すると、特に加圧部と非加圧部の境界部分で亀裂が発生しやすくなり、反応ガスがリークしたり、マイクロショートするという問題がある。また、製造時、すなわち、電極と電解質膜の接合時には、通常、加熱状態でプレスする必要があるが、この際にも電極エッジ近傍では、応力が集中し易く、割れによるリークやマイクロショートなどが発生し易い。

【0007】また、反応ガスは、通常、膜面内の一端から他端に向かって流される。反応ガスに含まれる水素及び酸素は、ガス通路途中で順次電池反応に消費されるので、反応ガス中の水素濃度及び酸素濃度は、流れの下流側に行くほど低くなる。一方、電池反応によって水が生成するので、反応ガス中の水分濃度は、流れの下流側に行くほど高くなる。

【0008】そのため、燃料電池用の電解質膜として均質な膜を使用すると、膜の部位によって使用環境が異なるために電池反応が不均一となり、全体の発電効率が低下するという問題がある。また、電解質膜の内、過酷な使用環境に曝される部位が優先的に消耗し、膜全体の耐久性を低下させるという問題がある。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、電解質膜の使用環境がその部位によって異なる場合であっても、発電効率がよく、しかも製造時に問題が発生せずに、また、耐久性に優れたパターン化電解質膜を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係るパターン化電解質膜は、電解質膜の特定の部位と、該特定の部位に隣接する部位の物理化学的性質が異なっていることを要旨とするものである。

【0011】電解質膜の物理化学的性質をその部位によって変化させると、電解質膜の特定の部位に特定の機能を持たせることができる。そのため、電解質膜の使用環境がその部位によって異なる場合であっても、膜面内の電池反応を均一化させ、膜全体の発電効率を向上させることができる。また、製造時並びに使用時の過酷な環境に曝される部分のみを強化することもできるので、発電効率を低下させることなく、膜全体の耐久性を向上させることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係るパターン化電解質膜は、電解質膜の特定の部位と、特定の部位に隣接する部位の物理化学的性質が異なっていることを特徴とする。

【0013】ここで、本発明が適用される電解質膜の材質は、特に限定されるものではない。例えば、主鎖又は側鎖にC-H結合のみを含む炭化水素系の高分子電解質膜を用いても良く、あるいは、主鎖又は側鎖のいずれかにC-F結合を含むフッ素系の高分子電解質膜を用いても良い。また、電解質膜に備えられる電解質基の種類について特に限定されるものではない。

【0014】また、本発明に係るパターン化電解質膜を燃料電池等の過酷な条件下に曝される用途に用いる場合、電解質膜には、高い化学的安定性が要求される。従って、このような場合には、電解質膜として、フッ素系電解質膜を用いるのが好ましい。また、フッ素系電解質膜の中でも、高分子鎖中にC-H結合を含まないパーフルオロ系の電解質膜は、C-H結合を含むフッ素系電解質膜よりも、さらに高い化学的安定性を有している。そのため、フッ素系電解質膜、特にパーフルオロ系電解質膜を用いた本発明に係るパターン化電解質膜は、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜として特に好適である。

【0015】また、特定部位と隣接部位の配置、面積等の幾何学的関係、すなわち、物理化学的性質を変化させるパターンは、電解質膜の部位による使用環境の変動や要求される特性に応じて、最適なものを選択すればよい。

【0016】例えば、電解質膜が燃料電池に使用される場合において、角柱状又は角錐台状の突起を縦横に配置した、いわゆるチョコレートブロック型セバレータを用いて電解質膜を挟持するときには、突起に当接する部分とその周囲とで物理化学的性質を変化させると良い。また、細長いガス通路を平行に配置した、いわゆるリブ付きセバレータを用いて電解質膜を挟持するときには、リブに当接する部分とその両側とで物理化学的性質を変化させると良い。

【0017】また、例えば、電解質膜が四角形状を呈し、かつ、反応ガスの流し方が、燃料ガスと酸化剤ガスを直角に流す、いわゆるクロスフローである場合には、電解質膜を対角線に沿って2つの領域に分割し、反応ガスの上流側に位置する部分と、下流側に位置する部分とで物理化学的性質を変化させると良い。

【0018】また、反応ガスの流し方が、燃料ガスと酸化剤ガスを反対方向に流す、いわゆるカウンターフローである場合には、電解質膜を対向する2辺の中点近傍を結ぶ線に沿って2つの領域に分割し、燃料ガス又は酸化剤ガスの上流側と下流側とで物理化学的性質を変化させると良い。さらに、ガスの流れる方向に沿って電解質膜を3個以上の領域に分割し、物理化学的性質を段階的に

変化させても良い。もちろん、分割せずに、連続的に変化させても良い。

【0019】また、複数の物理化学的性質を変化させる場合には、すべての物理化学的性質を同一パターンで変化させても良い。また、例えば、ある物理化学的性質については、セバレータの形状に合わせて変化させ、他の物理化学的性質については、反応ガスの流し方に応じて変化させる等のように、各物理化学的性質毎に異なるパターンで性質を変化させても良い。

【0020】物理化学的性質とは、電解質膜の発電効率、耐久性等、膜の性能に影響を与えるすべての性質を意味する。具体的には、弾性率、引張強さ、クリープ強度等の機械的性質、導電率、電気抵抗等の電気的性質、含水率、水拡散係数、ガス拡散係数、電気浸透係数等の化学的性質が好適な一例として挙げられる。また、物理化学的性質には、電解質基の濃度、電解質基の解離度、機能付与官能基の濃度、機能付与官能基の種類等の材料組成や、架橋密度、結晶性、モルホロジー等の微構造も含まれる。なお、「機能付与官能基」とは、電解質膜に対して特定の機能を付与するための官能基をいい、電解質基もこれに含まれる。

【0021】次に、本発明に係るパターン化電解質膜の作用について説明する。電解質膜が燃料電池に使用される場合、電解質膜の使用環境は、膜面の部位によって異なっている。このような環境下で均質な電解質膜を使用すると、使用環境が適切である部位の発電効率のみが高くなり、その他の部分の発電効率は低下する。そのため、全体としては発電効率が低下し、燃料電池全体の性能も低下する。

【0022】また、電池反応が不均一化すると、膜面内で温度分布が発生する。そのため、過酷な使用環境に曝される部位が優先的に消耗し、膜全体の耐久性を低下させる。一方、これを避けるために、膜の消耗の少ない使用環境下で使用すると、最も効率の高い部位の発電効率も低下し、膜全体の発電効率が低下する。

【0023】これに対し、電解質膜を膜面内でパターン化し、発電効率の低い部位、あるいは消耗の激しい部位（特定部位）とこれに隣接する部位の物理化学的性質を変化させ、電解質膜の特定部位に特定の機能を付与すれば、膜内の局所的な発電効率の低下や局所的な消耗が抑制される。そのため、膜全体の発電効率や耐久性が向上し、燃料電池の耐久性向上、長寿命化、高効率化、高性能化が可能となる。

【0024】例えば、電解質膜の内、セバレータの突起と当接する部分には、過大な応力がかかる。従って、電解質膜をセバレータで挟持した状態で長時間使用すると、突起と当接する加圧部分と、これに隣接する非加圧部分との境界線上から膜が破損するおそれがある。また、膜は高温で 사용되는ので、加圧部分がクリープ変形するおそれがある。一方、これを避けるために膜全体

を高強度化処理すると、膜抵抗が増大し、発電効率の低下を招くことが多い。

【0025】従って、このような場合には、突起と当接する部分にのみ高強度化処理（例えば、後述する加熱処理、加圧処理、架橋剤による補強など。）を施せば、膜全体の電気抵抗を増大させることなく耐久性を向上させることができる。また、加圧部のみを補強できるため、膜全体の厚さを薄くすることもでき、発電性能を向上させることができる。

【0026】また、例えば、燃料電池の作動中には、発電により発生する水がガス流路で凝縮し、ガス流路を閉塞させるフラディング現象が生じる場合がある。フラディングが発生すると、反応ガスの供給が不十分となり、出力が低下する。一方、フラディングは、特に、燃料電池内部の酸素極の下流側に行くほど起こりやすいという傾向がある。従って、このような場合には、酸素極下流側部分の親水性官能基（例えば、水酸基、アミド基、カルボキシル基等）の濃度を高くし、膜の酸素極下流側部分の水透過性を向上させればよい。

【0027】また、例えば、酸素極の下流側でのフラディングを防止するためには、酸化剤ガスの加湿量を減少させたり、あるいは、酸化剤ガスの流量を増加させることも有効な手段である。しかしながら、加湿量の減少や流量の増大は、酸素極の上流側でドライアップを生じさせる場合がある。

【0028】従って、このような場合には、酸素極の上流側部分において、電解質基の濃度を増加させたり、あるいは、電解質基を解離度の高い電解質基に置換し、乾燥による膜抵抗の上昇を抑えるようにすればよい。これにより、大電流高電圧の運転が可能となり、燃料電池の性能を向上させることができる。

【0029】また、例えば、燃料電池の作動中には、発電により燃料ガス中の水素及び酸化剤ガス中の酸素が消費され、水が生成するために、反応ガスの下流になるにつれて、水素濃度及び酸素濃度が減少し、水濃度が増大する。そのため、発電により生じる電流は、膜面内の位置による不均一を生じる。すなわち、電流は、最も燃料が豊富で抵抗の小さな（水分の多い）部位で主に流れ、他の部位では電流があまり流れなくなる。その結果、膜全体の発電効率が低下する。

【0030】従って、このような場合には、膜面の部位に応じて、電解質基、親水性官能基等の濃度を最適化すれば、電気抵抗、水透過性等を最適化することができ、電流を膜全体に均一に流すことができる。また、これによって、大電流高電圧の運転が可能となり、燃料電池の出力の低下を押さえながら高効率化することができる。

【0031】さらに、燃料電池において、電解質膜は、反応ガスのセパレータとしても機能する。しかしながら、電解質膜は、その厚さが極めて薄いために、燃料極に供給された燃料ガスに含まれる水素ガスの一部が相互

拡散によって分子状態のまま酸素極側に移動する場合がある。このような相互拡散は、通常、膜面内の特定の部位において優先的に生じる傾向がある。従って、このような場合には、膜内の特定部位にガス不透過性の官能基（例えば、水酸基や架橋基など）を導入すればよい。これにより、燃料ロスを低減でき、発電効率を向上させることができる。

【0032】次に、本発明に係るパターン化電解質膜の製造方法について説明する。本発明に係るパターン化電解質膜は、種々の方法によって製造することができる。以下、その製造方法について、具体的に説明する。

【0033】第1の製造方法は、電解質膜に対して選択的に物理的処理を施すことにより、電解質膜の特定部位の結晶性、モルホロジー、電気抵抗等を変える方法である。具体的には、特定部位を選択的に加熱する方法、選択的に加圧処理する方法、選択的に放電処理する方法、選択的に電圧印加処理する方法、放射線処理する方法等が好適な一例として挙げられる。

【0034】例えば、特定部位のみを加熱処理すると、加熱部分のモルホロジーが変化し、加熱部分のみ電気抵抗を下げるることができる。また、加熱処理によって、加熱部分のみ硬度や強度を向上させることができる。特定部位のみを加圧処理する場合も同様の効果が得られ、加圧部分のみ電気抵抗を下げたり、あるいは、加圧部分のみ硬度、強度等の機械的特性を向上させることができる。

【0035】また、例えば、特定部位のみを放電処理すると、放電処理した部分のみを活性化することができる。そのため、このような処理を施した膜に対して、水酸基等の機能付与官能基を導入する処理を施すと、放電処理した部分にのみ、選択的に機能付与官能基を導入することができる。

【0036】また、例えば、特定部位のみを電圧印加処理すると、電圧を印加した部分の結晶性が変化する。そのため、電圧印加処理した部分のみ電気抵抗を下げるることができる。

【0037】第2の製造方法は、電解質膜に対して選択的に架橋処理を施すことにより、電解質膜の特定部位の弾性率、引張強さ、クリープ強度等の機械的特性を変える方法である。具体的には、架橋剤により架橋させる方法、放射線照射により架橋させる方法等が好適な一例として挙げられる。

【0038】例えば、架橋剤を用いて選択的に架橋させる場合、具体的には、塗布、転写、含浸、印刷、浸透等の手段を用いて、電解質膜の特定部位にのみ選択的に架橋剤を添加し、電解質膜と化学反応させればよい。この時、所定の開口パターンを有するマスクを電解質膜の上に単に載せるか、あるいは密着させ、その上から架橋剤の塗布、転写、含浸、印刷、浸透等を行うと、架橋剤の選択的添加を容易に行うことができる。

【0039】また、弾性率、引張強さ、クリープ強度等は、一般に、架橋密度が高くなるほど高くなる傾向があるが、架橋密度は、架橋剤の添加量、架橋剤の種類等によっても変化させることができる。従って、所望の機械的特性が得られるよう、部位に応じて、架橋剤の添加量、種類等を変化させても良い。

【0040】電解質膜と架橋剤との化学反応による架橋としては、具体的には、ナフィオン膜とアミン化合物との化学反応による架橋形成、電解質膜中の官能基と架橋剤の官能基との化学反応による結合形成（例えば、オレフィンとアミン、カルボン酸とアルコール、カルボン酸とアミン、 $-\text{Si}-\text{H}$ とオレフィン、ハロゲン化物とアミン、ハロゲン化物とアルコール等。）等が好適な一例として挙げられる。

【0041】また、架橋剤には、種々の化合物を用いることができるが、電解質膜としてフッ素系の電解質膜を用い、フッ素系電解質の電解質基を架橋反応点として架橋させる場合、架橋剤には、アミン化合物を用いるのが好ましい。フッ素系電解質に含まれる電解質基を架橋反応点として用いると、架橋反応の進行に伴って電解質基が消費され、架橋部分のイオン伝導度が低下する。しかしながら、フッ素系電解質膜の架橋剤としてアミン化合物を用いると、架橋点が電解質基として機能するので、架橋によってフッ素系電解質膜中の電解質基が消費されても、イオン伝導度の低下が少ないという利点がある。

【0042】アミン化合物を架橋剤として用いた場合の架橋構造としては、使用するアミン化合物や電解質膜に含まれる電解質基の種類によって異なるが、 $-\text{SO}_2-$ 、 $(\text{NR})-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-(\text{NR})-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-(\text{NR})-\text{CO}-$ （但し、Rは、H基、アルキル基、フェニル基、金属イオン基など。）等が具体例として挙げられる。

【0043】また、アミン化合物とは、アンモニアの水素原子が、置換基により0から3個置換された化合物をいう。置換基としては、具体的には、アルキル基、アリール基、アリル基、アルケン基、アルキン基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシシル基、ヒドロキシレート基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、スルフエノ基、オキシカルボニル基、ハロホルミル基、カルバモイル基、ヒドラジノカルボニル基、アミジノ基、シアノ基、イソシアン基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、オキソ基、チオホルミル基、チオキソ基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、ヒドラジノ基、アリロキシ基、スルフィド基、ハロゲン基、ニトロ基、シリル基等を含むものが好適な一例として挙げられる。

【0044】また、本発明において、アミン化合物には、アンモニアの水素原子がLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Ba等の金属で置換され

た化合物、すなわち、金属アミドも含まれ、これを架橋剤として用いても良い。

【0045】また、例えば、放射線を用いて選択的に架橋させる場合、具体的には、電解質膜の特定部位にのみ選択的に放射線を照射すればよい。この時、放射線吸収能を有する材質により作製されたマスクを用いて、マスクパターンに沿って放射線を照射してもよい。さらに、部位に応じて放射線照射量を段階的に変化させても良い。また、架橋は、放射線照射のみによっても起こるが、放射線照射の前又は後で、電解質膜に対して架橋剤を均一に又は部分的に添加し、放射線照射で生成したラジカルと架橋剤とを反応させても良い。

【0046】第3の製造方法は、電解質膜に対して選択的に機能付与官能基を導入することにより、電解質膜の特定部位の導電率、電気抵抗等の電気的性質、含水率、水拡散係数、ガス拡散係数、電気浸透係数等の化学的性質を変化させる方法である。具体的には、電解質膜と機能付与剤とを選択的に化学反応させる方法が好適な一例として挙げられる。ここで、「機能付与剤」とは、機能付与官能基又は機能付与官能基を導入可能な官能基と、電解質膜と化学反応することによって結合を形成することができる官能基とを同一分子内に有している化合物をいう。

【0047】また、機能付与官能基を選択的に導入する方法としては、具体的には、上述した放電処理の他、放射線変性、グラフト変性等が好適な一例として挙げられる。

【0048】例えば、特定部位の導電率（すなわち、電気抵抗）を変化させるためには、特定部位に導入された電解質基の濃度や、導入された電解質基の解離度（すなわち、電解質基の種類）を変化させればよい。例えば、特定部位の導電率を高く（すなわち、電気抵抗を小さく）するためには、導電性の高い官能基であるスルホン酸基、ホスホネート基、カルボキシル基等を導入可能な機能付与剤を、化学反応により電解質膜の特定部位にのみ導入すればよい。

【0049】また、例えば、特定部位の含水率、水拡散係数あるいは電気浸透係数を大きくするためには、親水性の官能基（例えば、水酸基、カルボキシル基、エーテル、アミン、オニウム基等。）を導入可能な機能付与剤を、化学反応により電解質膜の特定部位にのみ導入すればよい。さらに、特定部位のガス拡散係数を低下させるためには、ガス透過性の低い官能基（例えば、水酸基、架橋基等）を導入可能な機能付与剤を、化学反応により電解質膜の特定部位にのみ導入すればよい。

【0050】

【実施例】（実施例1）電解質膜としてナフィオン膜（デュボン社製 115F、 $120\mu\text{m}$ ）を用い、これを320%延伸処理した。次に、図1に示すように、延伸処理した電解質膜10の上に、チョコレートブロック

型セバレータと同一のバターのマスク12を置き、マスク12の上から架橋剤を塗布した。なお、本実施例においては、架橋剤として、リチウムビストリメチルシリルアミドのトルエン溶液を用いた。次いで、マスク12を除去した後、1時間室温で乾燥した。これにより、図1の斜線部分のみ架橋反応を行わせたパターン化膜を得た。

【0051】次に、得られた膜を加水分解させ、完全なプロトン型とするために、まず、25%水酸化ナトリウム水溶液中で2時間還流し、次いで膜を水洗した後、6M塩酸中に5時間浸漬した。さらに、1M硫酸中で1時間還流し、水洗した。この後、純水中で10分間還流し、水洗後、80℃x3時間の条件で真空乾燥した。

【0052】得られたパターン化電解質膜にカーボンPt電極を135℃x9.8MPaの条件で転写圧着後、E-TEK製拡散層を重ね、チョコレートブロック型セバレータで挟み、セルを組み付けた。この時、架橋パターンとチョコレートブロックとが重なるように配置した。得られたセルの両側に水素圧及び酸素圧0.2MPaをかけた状態で水素及び酸素を流し、開路放置状態とした。この状態で80%加湿、乾燥を15分毎に繰り返す湿度サイクルを与えた。その結果、湿度サイクルを300回繰り返しても、ガスのクロスリークは観測されなかった。

【0053】(比較例1)リチウムビストリメチルアミドによる選択的な架橋反応を行わなかった以外は、実施例1と同一手順に従いセルを作製し、実施例1と同一条件下で湿度サイクルを与えた。その結果、湿度サイクルを20回繰り返した時点で、ガスのクロスリークの50%増加が観測された。

【0054】(実施例2)電解質膜として架橋ポリスチレン膜(膜厚50μm、スルホン化率73%、架橋剤2%、7.5cm角)を用い、これをチオニルクロライドで塩素化した。次に、親水性官能基である水酸基を導入するための機能付与剤として、ジエタノールアミンのナトリウム塩の5%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を用い、この溶液の中に電解質膜の内、対角線で区切った一方のみを30分間浸漬した。これにより、対角線で区切った一方のみに水酸基が導入されたパターン化膜を得た。次に、膜を取り出し、水洗した後、膜を完全なプロトン型とするために、6M塩酸中に5時間浸漬した。さらに、1M硫酸中で1時間還流し、水洗した。その後、純水中で10分間還流し、水洗後、80℃x30時間の条件で真空乾燥した。

【0055】得られたパターン化電解質膜にカーボンPt電極を135℃x9.8MPaの条件で転写圧着後、E-TEK製拡散層を重ね、チョコレートブロック型セバレータで挟み、セルを組み付けた。この時、燃料ガスと酸化剤ガスの流れる方向が直角となるようにセバレータをセットし、かつ、燃料ガスと酸化剤ガスの流れの下

流側にジエタノールアミンで処理した部分を配置した。

【0056】得られたセルの両極を0.2MPaに加圧し、アノードバブラー温度85℃、カソードバブラー温度50℃、セル温度80℃、水素過剰率1.2、電流密度0.7A/cm²のウエット条件下で、空気過剰率を変化させ、セルの電圧変化を測定した。その結果、空気過剰率を1.5まで減少させても、電圧は0.62Vを示し、フラッシングによる電圧低下は認められなかった。

10 【0057】(比較例2)ジエタノールアミンを用いた選択的な水酸基導入処理を行わなかった以外は、実施例2と同一手順に従いセルを作製した。次に、得られたセルの両極を0.2MPaに加圧し、アノードバブラー温度85℃、カソードバブラー温度50℃、セル温度80℃、水素過剰率1.2、電流密度0.7A/cm²のウエット条件下で、空気過剰率を変化させ、セルの電圧変化を測定した。その結果、空気過剰率が1.8の時点で、電圧は0.38Vまで低下した。これは、フラッシングが発生し、膜電流の面内分布が不均一になったためである。

【0058】(実施例3)電解質膜としてエチレンテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)フィルム(50μm)を用い、これを7.5cm角に切り出した。次に、膜面の内、対角線で区切られた一方のみに電子線吸収能を有するマスクを配置することにより、対角線で区切られた一方には、5kGyの電子線を照射し、他方には、10kGyの電子線を照射した。このフィルムを、十分に脱気したスチレン中に浸漬し、密閉後、60℃x5時間の条件でグラフト重合した。

30 【0059】次に、得られた膜をクロロホルムで2回洗浄し、乾燥させた後、1,1,2,2-テトラクロロエタン(TCE)150ml・クロロスルホン酸50ml溶液に約4時間浸漬し、膜をスルホン化した。さらに、これをアルカリで加水分解した後、過剰量の6N塩酸中に浸漬することにより、当量重量が面内の部位によって異なるパターン化グラフト膜を得た。なお、5kGyの電子線を照射した部分の当量重量は、600g/eq.であり、10kGyの電子線を照射した部分の当量重量は、400g/eq.であった。

40 【0060】得られたパターン化グラフト膜にカーボンPt電極を135℃x9.8MPaの条件で転写圧着後、E-TEK製拡散層を重ね、チョコレートブロック型セバレータで挟み、セルを組み付けた。この時、燃料ガスと酸化剤ガスの流れる方向が直角となるようにセバレータをセットし、かつ、燃料ガスと酸化剤ガスの流れの上流側に当量重量の低い部分を配置した。

【0061】得られたセルの両極を水素圧及び酸素圧0.2MPaに加圧し、アノードバブラー温度70℃、カソード無加湿、セル温度80℃、水素過剰率1.2、電流密度0.7A/cm²のドライ条件下で、空気過剰

率を変化させ、セルの電圧変化を測定した。その結果、空気過剰率を2.0まで増加させても、電圧は0.62 Vを示した。これは、流れの上流側に当量重量の低い（すなわち、電解質基の多い）部分を配置することにより、乾燥しやすい上流側においてもプロトンが流れやすくなり、膜面内の電流分布が均一化したためである。

【0062】（比較例3）エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）フィルム全面に5 kGyの電子線を均一に照射し、膜に均一にスルホン酸基を導入した以外は、実施例3と同一の手順に従い、グラフト膜を得た。グラフト膜の当量重量は、600 g/eq.であった。

【0063】次に、得られたグラフト膜を用いて、実施例3と同一の手順に従いセルを作製し、実施例3と同一のドライ条件下において、空気過剰率を変化させ、セルの電圧変化を測定した。その結果、空気過剰率を2.0まで増加させた時点で、電圧は0.56 Vに低下した。これは、ドライアップにより酸素極の上流側部分のイオン伝導度が低下し、膜面内の電流分布が不均一化したためである。

【0064】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0065】例えば、上記実施例では、電解質膜を対角線に沿って2つの領域に分割したパターン化電解質膜の*

*例について説明したが、反応ガスの流れが、例えば、渦巻状、あるいは、ジグザグ状である場合には、反応ガスの流れに沿って電解質膜を複数の領域に分割し、各領域の物理化学的性質を各領域毎に変化させても良い。

【0066】また、上記実施例では、本発明に係るパターン化電解質膜を燃料電池用の電解質膜として適用した例について主に説明したが、本発明の用途は、燃料電池に限定されるものではなく、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜としても使用できる。

【0067】

【発明の効果】本発明に係るパターン化電解質膜は、電解質膜の特定の部位と、該特定の部位に隣接する部位の物理化学的性質が異なっているため、電解質膜の使用環境がその部位によって異なる場合であっても、膜面内の電池反応を均一化させ、膜全体の発電効率を向上させることができるという効果がある。また、過酷な製造及び使用環境に曝される部分のみを強化することもできるので、発電効率を低下させることなく、膜全体の耐久性を向上させることができるという効果がある。

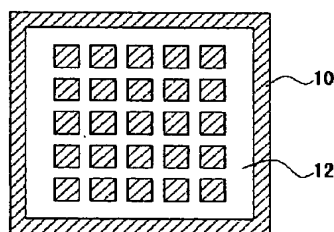
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るパターン化電解質膜の製造方法の一例を示す図である。

【符号の説明】

10 電解質膜
12 マスク

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 充
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 臼杵 有光
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 川角 昌弥
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 森本 友
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 河原 和生
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CC03 CX04 EE19 HH00
HH03 HH05 HH06